

## CERAMIC MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP4077365  
Publication date: 1992-03-11  
Inventor(s): SAKAI HIROAKI; others: 02  
Applicant(s): NGK INSULATORS LTD  
Requested Patent: ☐ JP4077365  
Application Number: JP19900190698 19900720  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C04B35/58; H01L21/02; H01L21/22; H05B3/20  
EC Classification:  
Equivalents: JP1938219C, JP6065629B

### Abstract

**PURPOSE:** To increase strength and corrosion resistance and impact resistance and to obtain a useful base material as a ceramic heater for heating semiconductor wafer by mixing and sintering Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> raw material incorporating ≤30ppm of impurity content Na and K and superpure water, and sintering it.  
**CONSTITUTION:** The Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> raw material powder is heated (e.g. 700-1000 deg.C) in a reduced pressure (e.g. ≤10<-1>Torr) to make the content of the impurities (Na, K) ≤30ppm. Then, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> raw material particles from which the impurities are reduced are mixed by using super pure water. Then, this mixture is hot-pressed in a prescribed condition to obtain the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic incorporating ≤0.5ppm impurities. This ceramic is used as the base material of the ceramic heater for heating semiconductor wafer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## SPECIFICATION

### 1. Title of the Invention

CERAMIC MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR FABRICATION DEVICE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

### 2. Claims

1. A ceramic material for a semiconductor fabrication device, comprising silicon nitride in which each content of sodium and potassium is 0.5 ppm or less as an impurity.

2. The ceramic material for a semiconductor fabrication device according to claim 1, wherein at least a surface thereof is black and is used for a substrate of a ceramic heater for heating a semiconductor wafer.

3. A production method of a ceramic material for a semiconductor fabrication device, comprising mixing a silicon nitride raw material powder in which each content of sodium and potassium is 30 ppm or less as an impurity with ultrapure water.

4. The production method of a ceramic material for a semiconductor fabrication device according to claim 3, wherein the silicon nitride raw material powder is prepared by heating it under reduced pressure.

### 3. Detailed Description of the Invention

(Industrial Applicable Field)

The present invention relates to a ceramic material for forming a semiconductor wafer heating heater, a susceptor, a ceramic tray or the like that can be used for a semiconductor fabrication device such as a plasma CVD device, a vacuum CVD device, a plasma etching device and a photo etching device.

(Prior Art and Its Problems)

In a semiconductor fabrication device which requires a super clean state, a corrosive gas such as a chlorine type gas or a fluorine type gas is used as a deposition gas, an etching gas and a cleaning gas. Therefore, as a heating device for heating a wafer in the state that the wafer is brought into contact with such a corrosive gas, when a conventional heater wherein a surface of a resistance heating element is coated with a metal such as a stainless steel or an Inconel is used, undesirable particles of chlorides, oxides, and fluorides with several  $\mu\text{m}$  particle size are generated by exposure to such a gas.

For that, an indirect heating type wafer heating device has been developed, which comprises an IR lamp in the outside of a container to be exposed to a deposition gas or the like and an IR ray transmission window formed in the outer wall of the container and which is employed for radiating IR rays to an object to be heated made of a highly corrosion resistant material such as graphite, thereby heating a wafer placed on the top face of the object to be heated. However, heating device of such a type has problems in that the heat loss is high as compared with a direct heating type one, that it takes a long time to increase the temperature, and that transmission of IR rays is gradually prevented due to adhesion of a CVD film to the IR transmission window and thus heat is absorbed in the IR transmission window to result in overheating of the window and impossibility of even heating in some cases.

#### (Passage of the Invention)

In order to solve the above problems, the present inventors have made investigation into an innovative heating device wherein resistance heating elements are embedded in a disk-shaped fine ceramic and the ceramic heater is held by a supporting part made of graphite. Accordingly, the heating device is

found to be an excellent device which can solve the above problems. However, to fabricate semiconductor elements with as high density as 1 M, 4 M or 16 M, there still remain problems of pollution with impurities and it has been required to develop an innovative ceramic substrate for a ceramic heater.

(Problems to be Solved by the Invention)

An object of the present invention is to provide a ceramic material for a semiconductor fabrication device, which is high in strength, is high in corrosive resistance, is excellent in thermal impact resistance, and can prevent pollution of a high density semiconductor, and a production method thereof.

(Means for Solving the Problems)

The present invention relates to a ceramic material for a semiconductor fabrication device, comprising silicon nitride in which each content of sodium and potassium is 0.5 ppm or less as an impurity.

The present invention also relates to a production method of a ceramic material for a semiconductor fabrication device, comprising mixing a silicon nitride raw material powder in which each content of sodium and potassium is 30 ppm or less as an impurity with ultrapure water.

(Operations)

On the basis of the investigations to find a ceramic material optimum to a semiconductor wafer-heating heater, silicon nitride in which each content of sodium and potassium is 0.5 ppm or less as an impurity is found to be considerably excellent.

That is, in the case that a ceramic heater is produced by embedding resistance heating elements in such a silicon nitride material and then it is subjected to a rapid heating and cooling test, it is found that the heater has high

strength and also high thermal impact resistance owing to a small thermal expansion coefficient of the silicon nitride and the heater is thus not broken even if it is repeatedly subjected to rapid heating to a high temperature and rapid cooling. Further, the silicon nitride is excellent in the corrosion resistance, the durability of the heater is high even under corrosive gas conditions just like the inside of a thermal CVD device and thus the life of the heater is prolonged.

Moreover, it is important that the contents of sodium and potassium, impurities of the silicon nitride, are suppressed to be 0.5 ppm or less. As described later, on the basis of the measurement results by SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), the above limitation makes it possible to carry out heating without causing pollution of a semiconductor wafer.

The present inventors have produced a susceptor, that is, a ceramic tray for, so-called, indirect heating of a wafer while placing the wafer thereon, by using the above silicon nitride material, performed experiments, and found similar results.

Further, in the case that the above silicon nitride material is used for a ceramic heater for heating a semiconductor wafer, the silicon nitride material is preferable to be blackened at least in the surface. That is, with respect to a silicon nitride sintered body, since a rare earth metal is added as a sintering aid, coloring and uneven coloration attributed to rare earth metal characteristics take place. Further, the parts colored due to the rare earth metals are sometimes discolored when being exposed to oxygen-containing atmosphere. Not only the product value of a heater partially discolored in such a manner is decreased but also IR rays are unevenly radiated attributed to the uneven coloration to result in probable incapability of even heating a semiconductor wafer. Contrarily, if the silicon

nitride material is blackened at least in the surface, product value decrease and uneven radiation owing to such partial discoloration can be prevented.

As a blackening material for blackening the silicon nitride material, a tungsten compound or a molybdenum compound is preferable and further tungsten carbide or molybdenum carbide is preferable.

As a sintering aid,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ , and  $Er_2O_3$  are preferable.

$Si_3N_4$  material with a higher  $\alpha$  content is more preferable in terms of sintering properties. The oxygen content is preferably 1 to 3% by weight.

The addition amount of tungsten carbide and molybdenum carbide is desirably 0.5 to 3% by weight on the extrapolation basis to a prepared mixture of silicon nitride and a rare earth oxide. When it is not more than 0.5% by weight, no sufficient blackening effect is obtained. It is further preferably 1 to 2% by weight.

In a production method of the present invention, at first, a silicon nitride raw material powder with the contents of sodium and potassium not exceeding 30 ppm, respectively, is made ready. If the contents of sodium and potassium of a silicon nitride raw material powder are within this range, the silicon nitride raw material powder can be used as it is. When the contents of sodium and potassium exceeds the above range, the raw material is subjected to pretreatment by heating under reduced pressure to suppress the contents of both of sodium and potassium to 30 ppm. The temperature of the pretreatment is preferably 700 to 1000°C and the pressure is preferably not higher than  $10^{-1}$  Torr.

The contents of sodium and potassium as impurities in the silicon nitride raw material powder are further preferably not more than 10 ppm and furthermore preferably not more than 5 ppm.

Accordingly, for example, when the initial content of sodium in a raw material powder is 28 ppm, the powder may be heated in reduced pressure in the above-mentioned manner to previously further decrease the content of sodium (similar in the case of potassium).

Next, the above-mentioned silicon nitride raw material powder, a rare earth oxide, and either one or both of a tungsten compound and a molybdenum compound are mixed. In the mixing step, it is also extremely important to use ultrapure water. That is, ultrapure water means highly purified water obtained by subjecting pure water obtained by ion exchange and filtration to reverse osmosis or the like and conventionally used for LSI fabrication.

In the case of using such specially treated water for a mixing step of the silicon nitride raw material powder, the contents of both sodium and potassium in the finally obtained silicon nitride material can be suppressed to as extremely slight amounts as 0.5 ppm. Moreover, the effect is closely related to the purity of the raw material powder and in the case the contents of sodium and potassium in the raw material powder exceed 30 ppm, even if ultrapure water is used at the time of mixing, the contents of sodium and potassium in the final silicon nitride material cannot be suppressed to 0.5 ppm.

Next, the obtained raw material powder is dried and granulated by spray drying. A binder is generally added at the time of granulation.

Next, after the granulation, conventionally a formed body is produced and the formed body is pre-fired in atmospheric air to remove the binder. However, inventors of the present invention have found that when a complicated formed body embedding resistor heating elements therein just like, for example, a ceramic heater for heating a semiconductor wafer is subjected to common steps, cracking

occurs unexpectedly in the formed body. That is supposedly attributed to that in case of adding tungsten carbide or molybdenum carbide to the formed body, oxidation reaction is promoted during the heating treatment (pre-firing) in atmospheric air to cause volume expansion.

Therefore, in the case of ceramic heater to which a tungsten compound or a molybdenum compound is added, at first pre-firing is carried out after granulation and then resistor heating elements are embedded after the pre-firing to produce a formed body and in such a manner, occurrence of cracking is prevented. The obtained formed body is fired by hot press or the like.

In the case of producing a ceramic heater to which a tungsten compound or a molybdenum compound is added, the pre-firing temperature is preferably 200 to 600°C. That is because when it is 300°C or less, the binder cannot be removed completely and when it exceeds 500°C, oxidation of the silicon nitride powder is promoted.

At the time of forming after pre-firing, the forming pressure is preferably 100 kg/cm<sup>2</sup> to 500 kg/cm<sup>2</sup>. That is because when it is 100 Kg/cm<sup>2</sup> or less, sufficient formed body strength cannot be obtained and when it exceeds 500 kg/cm<sup>2</sup>, separation from a die becomes difficult and cracks are formed at the time of separation from a die.

(Examples)

#### Example 1

Used were silicon nitride raw material powders each having an oxygen content of 2.2% by weight; an average particle diameter of 0.6 μm; a BET specific surface area of 17 m<sup>2</sup>/g; and an α content of 95%. Contents of sodium and potassium were changed as shown in the following table. Some of the powders



were pre-treated by heating at 1000°C under  $10^{-2}$  Torr pressure for 1 hour. As sintering aids,  $Y_2O_3$  and  $Yb_2O_3$  with an average particle diameter of 0.3 to 2.0  $\mu m$  were used. Further, tungsten carbide with an average particle diameter of 1.0  $\mu m$  was added and using water as a medium, mixing was carried out by pot mill. Distilled water or ultrapure water was used as the water used for the mixing. The powders after mixing were dried and granulated by a spray dryer and then hot-pressed at 1800°C under 2000 kg/cm<sup>2</sup> pressure for 2 hours. The respective sintered bodies obtained in such a manner were subjected to chemical analysis for Na and K by atomic absorption spectrometry. Further, the respective sintered bodies were polished to have surface roughness Ra of 0.4  $\mu m$ , then, a Si wafer, which was being closely attached to the polished face, was heated at 800°C in vacuum for 5 minutes. After the heating, the face of the Si wafer brought into contact with the silicon nitride sintered bodies was analyzed by SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) to find the existence of peaks of K and N. The results are shown in Table 1.

Table 1

Content in $\text{Si}_3\text{N}_4$ raw material (ppm)		Heating treatment	Content after heating treatment (ppm)		Mixed medium	Content in sintered body (ppm)		Peaks of Na and K (SIMS)
Na	K		Na	K		Na	K	
5	5	-	-	-	Ultrapure water	0.1	0.1	Undetectable
5	5	Done	1.3	1.5	Ultrapure water	0.1	0.1	Undetectable
5	5	-	-	-	Distilled water	0.4	0.3	Undetectable
11	13	-	-	-	Ultrapure water	0.2	0.3	Undetectable
11	13	Done	4.1	7.0	Ultrapure water	0.1	0.2	Undetectable
11	13	-	-	-	Distilled water	0.6	0.6	Detected
40	70	-	-	-	Ultrapure water	0.8	1.3	Detected
40	70	Done	18	16	Ultrapure water	0.3	0.4	Undetectable
40	70	-	-	-	Distilled water	1.2	1.4	Detected
30	32	-	-	-	Ultrapure water	0.4	0.6	Detected
31	30	-	-	-	Ultrapure water	0.6	0.5	Detected
40	70	Done	18	16	Distilled water	0.6	0.5	Detected
60	100	Done	35	40	Ultrapure water	0.5	0.6	Detected
50	90	Done	30	29	Ultrapure water	0.5	0.5	Undetectable
30	30	-	-	-	Ultrapure water	0.4	0.5	Undetectable

Being made clear from Table 1, the contents of Na and K contained in the respective sintered bodies were both decreased from those in the silicon nitride raw material powders. Further, when heating treatment was carried out for the silicon nitride raw material powders, the contents of Na and K were decreased.

It was found that when the contents of both Na and K in the silicon nitride raw material powders were 0.5 ppm or less, diffusion of Na and K, which is a cause of semiconductor defects, does not occur in the Si wafer. Further, it was also found that in order to suppress the contents of Na and K in the silicon nitride sintered bodies to 0.5 ppm or less, respectively, silicon nitride raw material powders with contents of Na and K suppressed to 30 ppm may be used and ultrapure water may be used as a mixing medium. Moreover, it was found that even if the contents of Na and K in the silicon nitride raw material powders were very high, the contents of Na and K could be decreased by heating the powders in reduced pressure.

#### Example 2

Similarly to Example 1, silicon nitride raw material powders with 5 ppm contents of both Na and K were used.  $Y_2O_3$  and  $Yb_2O_3$  were used as sintering aids and they were mixed in ultrapure water medium by a ball mill. At the time of the mixing, mixtures containing a tungsten carbide powder and those containing no tungsten carbide powder were produced.

These mixtures were dried and granulated by a spray dryer and formed into disk-shaped plates with a diameter of 150 mm and a thickness of 50 mm. At the time of forming, resistor heating elements made of tungsten were previously embedded in formed bodies. In order to remove the binder from the formed bodies, the formed bodies were pre-fired at 500°C for 10 hours in atmospheric air, cracking took place in the formed bodies to which the tungsten carbide was added.

On the other hand, in the case that the above mixtures were dried and granulated by a spray dryer and pre-fired at first at 500°C for 10 hours and then the pre-fired powder mixtures were formed at 300 kg/cm<sup>2</sup>, even in the case the tungsten carbide was added to the silicon nitride raw material powders, formed bodies with no cracking were obtained. Next, the obtained formed bodies were hot pressed in the same manner as that in Example 1. Ceramic heaters embedding the tungsten-based heat generating bodies therein were thus produced and in the case of using silicon nitride raw material powders mixed with the tungsten carbide, the heaters had evenly blackened color, meanwhile in the case of using those mixed with no tungsten carbide, the heaters had green color with uneven coloration.

With respect to the respective ceramic heaters produced in such a manner, semiconductor wafer heating faces were heated to 600°C and the surface temperature was measured at 10 points in each wafer heating face by a radiation thermometer. As a result, in the case the tungsten carbide was added, the surface temperature at each point was  $600 \pm 5^\circ\text{C}$ , whereas in the case no tungsten carbide was added, the surface temperature at each point was  $600 \pm 15^\circ\text{C}$ . That is supposedly attributed to that the heat radiation efficiency of each wafer heating face was made entirely even by evenly blackening the heater surface.

In the case of adding molybdenum carbide to silicon nitride raw material powders as described above, similar results were obtained.

#### (Effects of the Invention)

According to a ceramic material for a semiconductor fabrication device of the present invention, since silicon nitride is used, a ceramic material is provided with high thermal impact resistance and corrosion resistance, which are especially important for a semiconductor device. Accordingly, the ceramic material is

stabilized and has a long life.

Moreover, since the contents of sodium and potassium, which are impurities of this silicon nitride, are 0.5 ppm or less, a semiconductor wafer can be heated and held in a semiconductor fabrication device without being contaminated.

Further, according to a production method of a ceramic material for a semiconductor fabrication device of the present invention, since a silicon nitride raw material powder with contents of both sodium and potassium suppressed to 30 ppm or less as impurities is used and mixing is carried out using ultrapure water, the contents of both sodium and potassium can be suppressed finally to 0.5 ppm or less.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-77365

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月11日

C 04 B 35/58

1 0 2 R

8821-4G

H 01 L 21/02

1 0 2 Y

8821-4G

H 05 B 3/20

3 2 8

Z

8518-4M

M

8518-4M

7103-3K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 半導体製造装置用セラミックス材およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-190698

⑰ 出 願 平2(1990)7月20日

⑱ 発 明 者 阪 井 博 明

愛知県名古屋市瑞穂区釜塚町1丁目54番地3

⑲ 発 明 者 本 多 俊 彦

愛知県名古屋市瑞穂区田光町3丁目27番地 若山マンション203号

⑳ 発 明 者 相 馬 隆 雄

愛知県西加茂郡三好町大字福谷字吉良戸36番地の1

㉑ 出 願 人 日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉒ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀

外5名

明 細 書

1. 発明の名称 半導体製造装置用セラミックス材およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも0.5PPM以下である窒化珪素からなる、半導体製造装置用セラミックス材。
2. 少なくとも表面が黒色を呈し、半導体ウエハー加熱用セラミックスヒーターの基材に使用される。請求項1記載の半導体製造装置用セラミックス材。
3. ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも30PPM以下である窒化珪素原料粉末を、超純水を用いて混合することを特徴とする、半導体製造用セラミックス材の製造方法。
4. 窒化珪素原料粉末を減圧下に加熱することによって前記窒化珪素原料粉末を調製する請求項3記載の半導体製造装置用セラミックス材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プラズマCVD、減圧CVD、プラズマエッチング、光エッチング装置等の半導体製造装置に使用できる半導体ウエハー加熱ヒーター、サセプター、セラミックストレイ等を形成するためのセラミックス材に関するものである。

(従来の技術及びその問題点)

スーパークリーン状態を必要とする半導体製造用装置では、デポジション用ガス、エッチング用ガス、クリーニング用ガスとして塩素系ガス、弗素系ガス等の腐食性ガスが使用されている。このため、ウエハーをこれらの腐食性ガスに接触させた状態で加熱するための加熱装置として、抵抗発熱体の表面をステンレススチール、インコネル等の金属により被覆した従来のヒーターを使用すると、これらのガスの曝露によって、塩化物、酸化物、弗化物等の粒形数 $\mu\text{m}$ の、好ましくないパーティクルが発生する。

そこで、デポジション用ガス等に曝露される容

器の外側に赤外線ランプを設置し、容器外壁に赤外線透過窓を設け、グラファイト等の耐食性良好な材質からなる被加熱体、赤外線を放射し、被加熱体の上面に置かれたウエハーを加熱する、間接加熱方式のウエハー加熱装置が開発されている。ところがこの方式のものは、直接加熱式のものに比較して熱損失が大きいこと、温度上昇に時間がかかること、赤外線透過窓へのCVD膜の付着により赤外線の透過が次第に妨げられ、赤外線透過窓で熱吸収が生じて窓が過熱し、均一に加熱できなくなること等の問題があった。

(発明に至る経過)

上記の問題を解決するため、本発明者等は、新たに円盤状の緻密セラミックス内に抵抗発熱体を埋設し、このセラミックスヒーターをグラファイトの支持部に保持した加熱装置について検討した。その結果この加熱装置は、上述のような問題点を一掃した極めて優れた装置であることが判明した。しかし、1M、4M、16Mなどの極めて高密度の半導体系子を製造するには、未だ不純物による汚

染の問題も残り、新たなセラミックスヒーター用のセラミックス基材を探索する必要が生じた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、強度が高く、腐食に強く、耐熱衝撃性に優れ、高密度半導体の汚染も防止できるような、半導体製造装置用セラミックス材及びその製造方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも0.5PPM以下である窒化珪素からなる、半導体製造装置用セラミックス材に係るものである。

また、本発明は、ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも30PPM以下である窒化珪素原料粉末を、超純水を用いて混合することを特徴とする、半導体製造装置用セラミックス材の製造方法に係るものである。

(作 用)

本発明者は、半導体ウエハー加熱用ヒーターに最適なセラミックス基材を求め探索を重ねた結果、

ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量が、いずれも0.5PPM以下である窒化珪素が非常に優れていることを見出した。

即ち、こうした窒化珪素材の内部に抵抗発熱体を埋設してセラミックスヒーターを作製し、急熱、急冷試験などを行ってみたところ、ヒーターの強度が高く、窒化珪素の熱膨張率の小ささからヒーターの耐熱衝撃性も高く、高温への急熱、急冷を繰り返して行ってもヒーターが破損しないことを見出したのである。また、窒化珪素が耐食性に優れていることから、熱CVD装置内等の腐食性ガス条件下でもヒーターの耐久性が高く、寿命が長くなる。

しかも、窒化珪素の不純物であるナトリウム及びカリウムの含有量をいずれも0.5PPM以下としたことが重要であり、後述するようにSIMS(二次イオン質量分析計)で測定を行ったところ、上記の限定を行うことによって半導体ウエハーを汚染することなく加熱できたのである。

本発明者は、更に、サセプター、いわゆる間接

加熱方式によってウエハーを直接載せ、加熱するためのセラミックストレイについても上記の窒化珪素材で形成し、実験を行ったところ同様の結果を得た。

また、半導体ウエハー加熱用セラミックスヒーターに上記の窒化珪素材を適用する場合、この窒化珪素材は、少なくとも表面を黒色化することが好ましい。即ち、窒化珪素焼結体においては、希土類元素を焼結助剤として添加するため、希土類元素特有の着色、色ムラを生じ、更に希土類元素による着色部は、酸素を含む雰囲気さらされると色に変化する場合がある。そして、このように部分的に変色したヒーターは、商品価値が低下してしまううえ、赤外線放射にも色ムラに伴う不均一を生じ、半導体ウエハーを均一に加熱できなくなるおそれがある。この点、窒化珪素材の少なくとも表面が黒色を呈するようにすれば、こうした部分的変色による商品価値の低下や、放射の不均一は防止できる。

このように窒化珪素材を黒色化するための黒色

化材としては、タングステン化合物又はモリブデン化合物が好ましく、更に炭化タングステン又は炭化モリブデンが好ましい。

焼結助材としては $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ が好ましい。

$Si_3N_4$ 原料は $\alpha$ 含有率の大きいものの方が焼結性の点から好ましい。含有酸素量は1～3重量%が好ましい。

炭化タングステンおよび炭化モリブデンの添加量は、窒化珪素と希土類酸化物の調合物に対し、外配量で0.5～3重量%が望ましい。0.5重量%以下では十分な黒色化の効果がない。さらに好ましくは1～2重量%である。

本発明の製造方法では、まずナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも30PPM以下である窒化珪素原料粉末を用意する。仮に、窒化珪素原料粉末中のナトリウム、カリウム含有量がこの範囲内であればそのまま窒化珪素原料粉末として利用してもよい。仮にナトリウム、カリウム含有量が上記範囲を超えるときは、この原料

素粉末を減圧下に加熱し、ナトリウム、カリウム含有量がいずれも30PPM以下となるように前処理する。このときの前処理温度は700～1000℃が好ましく、圧力は $10^{-1}$ Torr以下が好ましい。

窒化珪素原料粉末中のナトリウムおよびカリウムの不純物としての含有量は、更に10 ppm以下が好ましく、5 ppm以下とすると更に好ましい。従って、例えば最初の前原料粉末中のナトリウム含有量が28ppmであるとき、これに上記のような減圧下での加熱処理を施して、ナトリウム含有量を予め更に低減しておくこともできる（カリウムについても同様）。

次いで、上記の窒化珪素原料粉末と希土類酸化物と、タングステン化合物及び／又はモリブデン化合物との混合物を調製する。この混合工程で超純水を使用することも極めて重要である。即ち、超純水とは、イオン交換とフィルター通過だけを行わせた「純水」を更に逆浸透圧法（Reverse Osmosis）等により高純度化したものを示しており、LSI製造において用いられてきたものである。

こうした特殊処理水を窒化珪素原料粉末の混合段階で使用したところ、最終的に得られる窒化珪素材中のナトリウム、カリウム含有量をいずれも0.5ppmという極微量に抑えることができたのである。しかも、この効果は原料粉末の純度とも密接な関連があったのであり、原料粉末中のナトリウム、カリウム含有量が30ppmを超えていると、たとえ混合時に超純水で処理しても、最終的に窒化珪素材中のナトリウム、カリウム含有量を0.5ppm以下に抑えることはできなかった。

次いで得られた混合粉末をスプレードライ等により乾燥し、造粒する。造粒時には通常、バインダーを添加する。

次いで、造粒後、従来は成形体を作製し、この成形体を大気中で仮焼してバインダーを除去していた。しかし、本発明者が、例えば半導体ウエハー加熱用セラミックスヒーターのように抵抗発熱体を埋設した複雑な成形体についてこの通例の工程を実施したところ、成形体に予想外のクラックが入ることが判明した。これは、炭化タングステ

ン、炭化モリブデンを成形体中に含有させた場合、大気中で加熱処理（仮焼）中に酸化反応が進行して体積膨張を生じたためと考えられる。

このため、タングステン化合物、モリブデン化合物を添加したセラミックスヒーターの場合には、造粒後にまず仮焼を行い。この仮焼後に、抵抗発熱体を埋設して成形体を作製することとし、これによりクラックの発生を防止した。そして、この成形体をホットプレス等によって焼成した。

なお、タングステン化合物、モリブデン化合物を添加したセラミックスヒーターを製造する場合は、仮焼温度を200～600℃とするのが好ましい。300℃以下ではバインダー除去が不完全となり、500℃を越えると窒化珪素粉末の酸化が進行するからである。

また、仮焼後に成形を行う際には、成形圧力を100 kg/cm<sup>2</sup>～500 kg/cm<sup>2</sup>とすることが好ましい。100 kg/cm<sup>2</sup>以下では十分な成形体強度が得られず、500 kg/cm<sup>2</sup>を越えると離型が困難になり、また離型時にクラックが発生するからである。



## (実施例)

## 実施例 1

酸素含有量 2.2重量%、平均粒径  $0.6\mu\text{m}$ 、BET比表面積  $17\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\alpha$ 含有率95%の窒化珪素原料粉末を用いた。原料粉末中のナトリウム、カリウム含有量は下記表に示すように変更し、また一部の原料粗粉末については、 $10^{-3}\text{Torr}$ の圧力下に  $1000^\circ\text{C}$ で1時間前処理を行った。焼結助剤としては、平均粒径  $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ を用いた。そして、更に平均粒径  $1.0\mu\text{m}$ の炭化タングステンをも添加し、水を媒体としてポットミルにより混合した。この混合時に使用する水は、蒸留水又は超純水とした。混合後の粉末をスプレードライヤーにより乾燥し、造粒した後、ホットプレスにより  $200\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、 $1800^\circ\text{C}$ で2時間行った。こうして得られた各焼結体について、原子吸光法によりNa、Kの化学分析を行った。また、得られた各焼結体について、表面粗さが $\text{Ra}=0.4\mu\text{m}$ となるように加工し、加工面にSiウエハーを密着させ、真空中  $800^\circ\text{C}$ で5分間加熱した。加熱

後、Siウエハーの窒化珪素焼結体との接触面をSIMS (二次イオン質量分析計)で分析し、K、Naについてピークの有無を判定した。これらの結果を表1に示す。

表 1

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 原料中の含有量 (PPM)		加熱処理	熱処理後の含有量 (PPM)		混合媒体	焼結体中の含有量 (PPM)		Na、Kのピーク (SIMS)
Na	K		Na	K		Na	K	
5	5	—	—	—	超純水	0.1	0.1	検出不可
"	"	有	1.3	1.5	"	"	"	"
"	"	—	—	—	蒸留水	0.4	0.3	"
11	13	—	—	—	超純水	0.2	0.3	"
"	"	有	4.1	7.0	"	0.1	0.2	"
"	"	—	—	—	蒸留水	0.6	0.6	検出
40	70	—	—	—	超純水	0.8	1.3	"
"	"	有	18	16	"	0.3	0.4	検出不可
"	"	—	—	—	蒸留水	1.2	1.4	検出
30	32	—	—	—	超純水	0.4	0.6	"
31	30	—	—	—	"	0.6	0.5	"
40	70	有	18	16	蒸留水	0.6	0.5	"
60	100	有	35	40	超純水	0.5	0.6	"
50	90	有	30	29	"	0.5	0.5	検出不可
30	30	—	—	—	"	0.4	0.5	"

表1から解るように、各焼結体中に含まれるNa, K含有量は、いずれも窒化珪素原料に含まれるNa, K含有量より減少している。また、窒化珪素原料に加熱処理を施すと、Na, K含有量が減少している。

そして窒化珪素焼結体中のNa, Kの含有量がいずれも0.5PPM以下であれば、半導体欠陥の原因となるNa, KがSiウエハーに拡散しないことが明らかになった。また、窒化珪素焼結体中のNa, K含有量をいずれも0.5PPM以下とするには、窒化珪素原料としてNa, K含有量が30PPM以下のものを用い、混合溶媒として超純水を使用すればよいことが解る。更に、仮に窒化珪素原料中のNa, K含有量が非常に多くても、この原料を減圧下に加熱処理することにより、Na, Kの含有量を減少させ得ることも解る。

#### 実施例2

実施例1において、Na, K含有量が共に5 ppmである窒化珪素原料粉末を用い、 $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ を焼結助剤として添加し、超純水媒体中、ボールミ

ルを用いて混合した。この混合の際、炭化タングステン粉末を同時に添加したものと添加しないものとを作製した。

これらの混合物をスプレードライで乾燥、造粒し、径150mm、厚さ50mmの円板となるように成形した。成形の際に予めタングステン製の発熱体を成形体中に埋設した。そして、この成形体からバインダーを除去するため、成形体を大気中で500℃で10時間仮焼したところ、炭化タングステンを添加した方の成形体にはクラックが発生した。

一方、上記の混合物をスプレードライで乾燥、造粒し、500℃で10時間まず仮焼を行い、次いで仮焼後の混合粉末を300kg/cm<sup>2</sup>で成形したところ、炭化タングステンを窒化珪素原料に添加した場合であっても、クラックのない成形体を得られた。次いで、この成形体を用い、実施例1のようにホットプレスを行った。こうしてタングステン発熱体を埋め込んだセラミックスヒーターを作製したところ、窒化珪素原料に炭化タングステンを添加した場合にはヒーターは均一な黒色を呈したが、

炭化タングステンを添加しなかった場合には、ヒーターはムラのある緑色を呈した。

こうして作製した各セラミックスヒーターについて、半導体ウエハー加熱面を600℃に加熱し、放射温度計でウエハー加熱面のうち10点の表面温度を測定した。その結果、炭化タングステンを添加した場合は、各点の表面温度は600±5℃であったが、炭化タングステンを添加しなかった場合は、各点の表面温度は600±15℃であった。これは、ヒーター表面を均一に黒色化することにより、ウエハー加熱面全体の熱放射率が均一化したためと考えられる。

上記において、炭化モリブデンを窒化珪素原料粉末中へと混合した場合にも同様の結果が得られた。

#### (発明の効果)

本発明に係る半導体製造装置用セラミックス材によれば、窒化珪素を採用しているので半導体装置にとりわけ重要な耐熱衝撃性と耐食性とをセラミックス材に付与することができ、従ってセラミ

ックス材が安定、長寿命となる。

しかも、この窒化珪素の不純物であるナトリウム及びカリウムの含有量をいずれも0.5PPM以下としたので、半導体製造装置内において半導体ウエハーを汚染することなく加熱、保持することができた。

また、本発明に係る半導体製造装置用セラミックス材の製造方法によれば、ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも30PPM以下である窒化珪素原料粉末を用い、これを超純水を用いて混合したので、最終的に得られる窒化珪素材中のナトリウム、カリウム含有量をいずれも0.5PPM以下に抑えることができた。